

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/51181 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 53/86,**  
B01J 29/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00156

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Januar 2001 (09.01.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 01 539.5 14. Januar 2000 (14.01.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **KRUPP UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-  
Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWEFER, Mein-  
hard** [DE/DE]; Frensdorffstrasse 8, 44141 Dortmund  
(DE). **SZONN, Erich** [DE/DE]; Fuchsweg 5, 58454  
Witten (DE). **TUREK, Thomas** [DE/DE]; Mathystrasse  
35, 76133 Karlsruhe (DE).

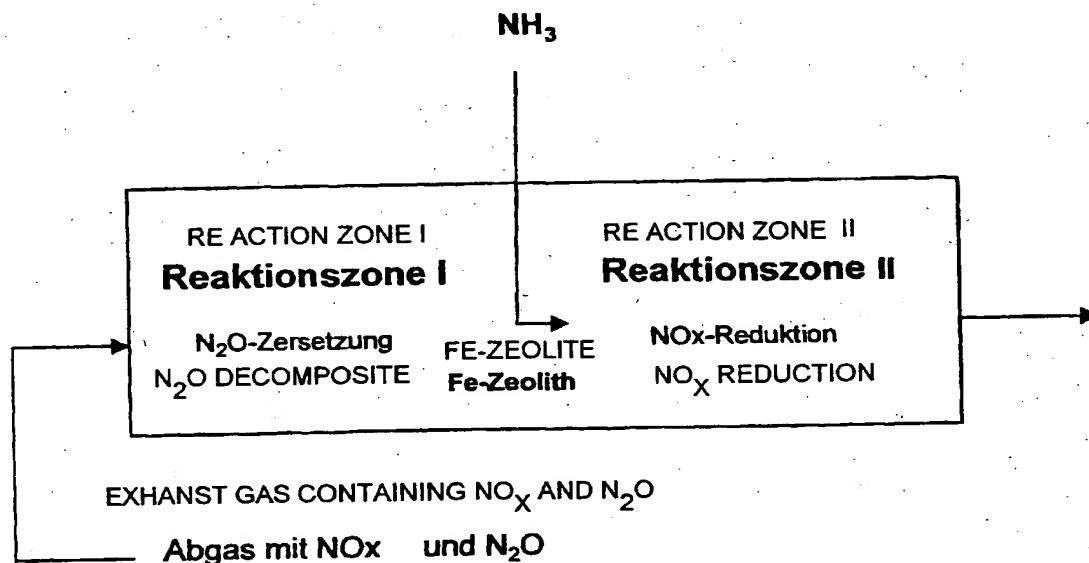
(74) Anwalt: **ACKERMANN, Joachim**; Postfach 11 13 26,  
60048 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REMOVAL OF NOX AND N2O

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESEITIGUNG VON NOX UND N2O



(57) Abstract: A device and method for the reduction of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O content in process gases and exhaust gases are disclosed. The device comprises at least one catalyst bed, containing a catalyst, with essentially one, or several, iron-loaded zeolites and two reaction zones, whereby the first zone (Reaction zone I) serves for the decomposition of N<sub>2</sub>O and in the second zone (Reaction zone II) NO<sub>x</sub> is reduced. A device for the introduction of NH<sub>3</sub> gas is situated between the first and second zones.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O in Prozessgasen und Abgasen. Die Vorrichtung umfasst mindestens ein Katalysatorbett enthaltend einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, und zwei Reaktionszonen, wobei die erste Zone (Reaktionszone I) zum Abbau von N<sub>2</sub>O dient und in der zweiten Zone (Reaktionszone II) NO<sub>x</sub> reduziert wird und sich zwischen der ersten und zweiten Zone eine Vorrichtung zur Einbringung von NH<sub>3</sub>-Gas befindet.

WO 01/51181 A1



(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## Beschreibung

### Verfahren zur Beseitigung von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O

Bei vielen Prozessen, wie z.B. Verbrennungsprozessen oder bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure resultiert ein mit Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO<sub>2</sub> (zusammen bezeichnet als NO<sub>x</sub>) sowie Lachgas N<sub>2</sub>O beladenes Abgas. Während NO und NO<sub>2</sub> seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Maße auch Lachgas in den Focus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den NO<sub>x</sub>-Emissionen zu beseitigen.

Zur separaten Beseitigung von N<sub>2</sub>O einerseits und andererseits sind bereits zahlreiche Möglichkeiten bekannt.

Bei der NO<sub>x</sub>-Reduktion ist die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO<sub>x</sub> mittels Ammoniak in Gegenwart vanadiumhaltiger TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren hervorzuheben (vgl. etwa G. Ertl, H. Knözinger J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Seiten 1633-1668, VCH Weinheim (1997)). Diese kann je nach Katalysator bei Temperaturen von ca. 150°C bis ca. 450°C ablaufen und ermöglicht einen NO<sub>x</sub>-Abbau von mehr als 90%. Sie ist die meist genutzte Variante der NO<sub>x</sub>-Minderung aus Abgasen industrieller Prozesse.

Auch auf Basis von Zeolith-Katalysatoren finden sich Verfahren zur Reduktion von NO<sub>x</sub>, die unter Verwendung verschiedenster Reduktionsmittel ablaufen. Neben Cu-ausgetauschten Zeolithen (vergl. z.B. EP-A-0914866) scheinen vor allem eisenhaltige Zeolithe für praktische Anwendung von Interesse.

So beansprucht US-A- 4,571,329 ein Verfahren zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  in einem Gas, welches zu mindestens 50% aus  $\text{NO}_2$  besteht, mittels Ammoniak in Gegenwart eines Fe-Zeolithen. Das Verhältnis von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO}_2$  beträgt mindestens 1,3. Gemäß des hier beschriebenen Verfahrens sollen  $\text{NO}_x$ -enthaltende Gase mit Ammoniak reduziert werden, ohne daß es zur Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  als Nebenprodukt kommt.

US 5,451,387 beschreibt ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit  $\text{NH}_3$  über eisenausgetauschten Zeolithen, welches bei Temperaturen um  $400^\circ\text{C}$  arbeitet.

Im Unterschied zur  $\text{NO}_x$ -Minderung in Abgasen, die seit vielen Jahren in der Technik etabliert ist, existieren zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Beseitigung nur wenige technische Prozesse, die zumeist auf einen thermischen oder katalytischen Abbau des  $\text{N}_2\text{O}$  abzielen. Eine Übersicht über die Katalysatoren, deren prinzipielle Eignung zum Abbau und zur Reduktion von Lachgas nachgewiesen wurde, gibt Kapteijn et al. (Kapteijn F. et al., Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64).

Als besonders geeignet erscheinen wiederum Fe- und Cu-Zeolith-Katalysatoren, die entweder eine reine Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  bewirken (US-A-5,171,553), oder auch zur katalytischen Reduktion des  $\text{N}_2\text{O}$  mit Hilfe von  $\text{NH}_3$  oder Kohlenwasserstoffen zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{CO}_2$  dienen.

So wird in JP-A-07 060 126 ein Verfahren zur Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{NH}_3$  in Gegenwart von eisenhaltigen Zeolithen vom Pentasil-Typ bei Temperaturen von  $450^\circ\text{C}$  beschrieben. Der mit diesem Verfahren erreichbare  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau liegt bei 71%.

Mauvezin et al. geben in Catal. Lett. 62 (1999) 41-44 eine diesbezügliche Übersicht über die Eignung verschiedener, eisenausgetauschter Zeolithe vom Typ MOR, MFI, BEA, FER, FAU, MAZ und OFF. Danach kann eine mehr als 90%ige  $\text{N}_2\text{O}$ -Reduktion durch  $\text{NH}_3$ -Zugabe unterhalb von  $500^\circ\text{C}$  nur im Falle von Fe-BEA erreicht werden.

Aus Gründen der Einfachheit und Wirtschaftlichkeit ist ein einstufiges Verfahren, d.h. die Verwendung eines einzigen Katalysators zur Reduktion sowohl von  $\text{NO}_x$  als auch von  $\text{N}_2\text{O}$ , besonders erstrebenswert.

Die Reduktion von  $\text{NO}_x$  mit Ammoniak kann in Gegenwart von Fe-Zeolithen zwar bei Temperaturen unter  $400^\circ\text{C}$  ablaufen, für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Reduktion sind jedoch, wie erwähnt, im allgemeinen Temperaturen  $>500^\circ\text{C}$  erforderlich.

5 Dies ist nicht nur deshalb nachteilig, weil die Aufheizung der Abgase auf diese Temperaturen einen Mehrverbrauch an Energie bedeutet, sondern vor allem deshalb, da die eingesetzten Zeolith-Katalysatoren unter diesen Bedingungen in Gegenwart von Wasserdampf nicht alterungsstabil sind.

10 In neueren Veröffentlichungen wird deshalb die Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von eisenhaltigen Zeolithen als Katalysator beschrieben, wobei zwar die Reduktionstemperatur für  $\text{N}_2\text{O}$  auf Temperaturen  $<450^\circ\text{C}$  abgesenkt werden kann, für die  $\text{NO}_x$ -Reduktion aber nur mäßige Umsätze (maximal  $<50\%$ ) erreicht werden (Kögel et al., J. Catal. 182  
15 (1999)).

In einer jüngsten Patentanmeldung (JP-A- 09 000 884) wird die gleichzeitige Verwendung von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen beansprucht. Die Kohlenwasserstoffe reduzieren hier selektiv das im Abgas enthaltene  $\text{N}_2\text{O}$ , während  
20 die  $\text{NO}_x$ -Reduktion durch den zugesetzten Ammoniak bewirkt wird. Der gesamte Prozeß kann bei Temperaturen  $<450^\circ\text{C}$  betrieben werden. Allerdings entsteht durch Reaktion des  $\text{N}_2\text{O}$  mit dem Kohlenwasserstoff in nicht unerheblichen Mengen giftiges Kohlenmonoxid, welches eine Nachreinigung des Abgases erforderlich macht. Um die Bildung von CO weitestgehend zu vermeiden, wird vorgeschlagen,  
25 einen nachgeschalteten Pt/Pd-Katalysator zu verwenden.

Eine zusätzlich Dotierung des eisenhaltigen Zeolith-Katalysators mit Pt ist aus Kögel et al., Chemie Ingenieur Technik 70 (1998) 1164 bekannt.

30 Die ältere, nicht vorveröffentlichte WO-A-00/48715 beschreibt ein Verfahren, bei dem ein Abgas, welches  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthält, bei Temperaturen zwischen  $200$  und  $600^\circ\text{C}$  über einen Eisen-Zeolith-Katalysator vom Typ Beta geleitet wird, wobei das Abgas außerdem  $\text{NH}_3$  in einem Mengenverhältnis zwischen  $0,7$  und  $1,4$  bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthält.  $\text{NH}_3$  dient hier als Reduktionsmittel

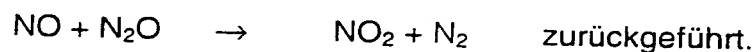
sowohl für  $\text{NO}_x$  als auch für  $\text{N}_2\text{O}$ . Das Verfahren arbeitet zwar als einstufiges Verfahren bei Temperaturen von kleiner als  $500^\circ\text{C}$ , besitzt aber wie die vorgenannten Verfahren den prinzipiellen Nachteil, dass zur Beseitigung des  $\text{N}_2\text{O}$  Gehaltes eine in etwa äquimolare Menge an Reduktionsmittel (hier  $\text{NH}_3$ ) benötigt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfaches, aber wirtschaftliches Verfahren, bei dem nach Möglichkeit nur ein Katalysator verwendet wird, zur Verfügung zu stellen, das gute Umsätze sowohl für den  $\text{NO}_x$ - als auch für den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau liefert, sich durch einen minimalen Verbrauch an Reduktionsmittel auszeichnet und bei dem keine weiteren ökologisch bedenklichen Nebenprodukte generiert werden.

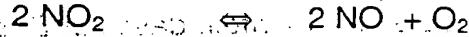
Die Aufgabe wird durch die vorliegende Erfindung gelöst. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Prozeßgasen und Abgasen, wobei das Verfahren in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise eines einzigen Katalysators, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, durchgeführt wird, und das  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  enthaltende Gas zur Entfernung von  $\text{N}_2\text{O}$  in einem ersten Schritt in einer Reaktionszone I bei einer Temperatur  $< 500^\circ\text{C}$  über den Katalysator geleitet wird und der resultierende Gasstrom in einem zweiten Schritt in einer Reaktionszone II weiter über den Eisen-Zeolith-Katalysator geführt wird, wobei dem Gasstrom ein Anteil  $\text{NH}_3$  zugesetzt wird, ausreichend zur Reduktion des  $\text{NO}_x$  (vgl. Abbildung 1).

Das Erreichen einer solch niedrigen Zersetzungstemperatur für  $\text{N}_2\text{O}$  ist durch die Gegenwart von  $\text{NO}_x$  bedingt. Es wurde gefunden, daß  $\text{NO}_x$  als aktivierendes Agens den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau in Gegenwart von eisenhaltigen Zeolithen beschleunigt.

Für stöchiometrische Mengen an  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}$  ist dieser Effekt von Kapteijn F.; Mul, G.; Marban, G.; Rodriguez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A.; Studies in Surface Science and Catalysis 101 (1996) 641-650, beschrieben und wird auf die Umsetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{NO}$  gemäß



Da aber jetzt gefunden wurde, dass eisenhaltige Zeolithe auch den Zerfall des gebildeten  $\text{NO}_2$  gemäß



katalysieren, sind auch unterstöchiometrische Mengen an  $\text{NO}_x$  ausreichend zur Beschleunigung des  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbaus. Ein Effekt, der sich mit zunehmender Temperatur deutlich verstärkt.

Bei Verwendung von anderen Katalysatoren erfolgt keine kokatalytische Wirkungsweise von  $\text{NO}$  auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, sowohl die Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$ , als auch die Reduktion von  $\text{NO}_x$  bei einer einheitlich niedrigen Betriebstemperatur durchzuführen, was mit den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren bis dahin nicht möglich war.

Durch Verwendung von eisenhaltigen Zeolithen, vorzugsweise solchen vom MFI-Typ, insbesondere Fe-ZSM-5, erfolgt der Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  gemäß obigen Reaktionsgleichungen in Gegenwart von  $\text{NO}_x$  bereits bei solchen Temperaturen bei denen eine Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  ohne  $\text{NO}_x$  überhaupt nicht stattfinden würde.

Nach Verlassen der ersten Reaktionszone liegt der Gehalt an  $\text{N}_2\text{O}$  nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 0 bis 200 ppm, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 100 ppm, insbesondere im Bereich von 0 bis 50 ppm.

In einer weiteren Ausgestaltung betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend mindestens ein Katalysatorbett enthaltend einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält und zwei Reaktionszonen, wobei die erste Zone (Reaktionszone I) zum Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  dient und in der zweiten Zone (Reaktionszone II)  $\text{NO}_x$  reduziert wird und sich zwischen der ersten und zweiten Zone eine Vorrichtung zur Einbringung von  $\text{NH}_3$ -Gas befindet (vgl. Abbildungen 1 und 2).

Die Ausführung des Katalysatorbettes ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar. Sie kann beispielsweise in Form eines Röhrenreaktors oder Radialkorbreaktors erfolgen. Auch eine räumliche Trennung der Reaktionszonen, wie in Abb. 2 wiedergegeben, entspricht dem Sinne der Erfindung.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren enthalten im wesentlichen, vorzugsweise > 50 Gew%, insbesondere > 70 Gew-% eines oder mehrerer mit Eisen beladener Zeolithe. So kann beispielsweise neben einem Fe-ZSM-5 Zeolith ein weiterer Eisen enthaltender Zeolith, wie z.B. ein eisenhaltiger Zeolith des MFI-, oder MOR-Typs, in dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator enthalten sein. Darüberhinaus kann der erfindungsgemäß verwendete Katalysator weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel enthalten. Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, in die durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht wurde. Üblicherweise geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen (z.B.  $\text{NH}_4$ -ZSM-5) und den entsprechenden Eisensalzen (z.B.  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Auf diese Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600 °C kalziniert. Nach dem Kalzinieren werden die eisenhaltigen Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen eisenhaltigen Zeolithe mit den geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilikate wie z.B. Kaolin.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen. Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10%. Vorzugsweise sind der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL.



Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur dieser Zeolithe werden im Atlas of Zeolithe Structure Types, Elsevier, 4<sup>th</sup> revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Erfindungsgemäß bevorzugte Zeolithe sind vom MFI (Pentasil)- oder MOR (Mordenit)-Typ. Insbesondere bevorzugt sind Zeolithe vom Fe-ZSM-5 Typ.

Die Reaktionszone I und Reaktionszone II können sowohl räumlich miteinander verbunden sein, wie dies in Abbildung 1 dargestellt ist, so daß das mit Stickoxiden beladene Gas kontinuierlich über den Katalysator geleitet wird, als auch räumlich voneinander getrennt sein, wie dies aus Abbildung 2 hervorgeht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kommen in den Reaktionszonen I und II eisenhaltige Zeolithe zum Einsatz. Dabei kann es sich um unterschiedliche Katalysatoren in den jeweiligen Zonen oder bevorzugt um den gleichen Katalysator handeln.

Bei einer räumlichen Trennung der Reaktionszonen ist es möglich, die Temperatur der zweiten Zone bzw. des hierin eintretenden Gastromes durch Wärmeabfuhr oder -zufuhr so einzustellen, daß sie niedriger oder höher als die der ersten Zone ist.

Die Temperatur der Reaktionszone I, in der das Lachgas abgebaut wird, liegt erfindungsgemäß < 500 °C, vorzugsweise im Bereich von 350 bis 500 °C. Die Temperatur der Reaktionszone II entspricht bevorzugt der der Reaktionszone I.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 25 bar durchgeführt. Die Einspeisung des NH<sub>3</sub>-Gases zwischen der Reaktionszone I und II, d.h. hinter der Reaktionszone I und vor der Reaktionszone II, erfolgt durch eine geeignete Vorrichtung, wie z.B. einem entsprechenden Druckventil oder entsprechend ausgestalteten Düsen.

Das mit Stickstoffoxiden beladene Gas wird üblicherweise mit einer Raumgeschwindigkeit von 2 bis 200.000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise 5.000 bis 100.000 h<sup>-1</sup>

bezogen auf das addierte Katalysatorvolumen beider Reaktionszonen über den Katalysator geleitet.

Der Wassergehalt des Reaktionsgases liegt vorzugsweise im Bereich von <25 Vol.%, insbesondere im Bereich <15 Vol.%. Ein niedriger Wassergehalt ist im allgemeinen zu bevorzugen.

Für die NO<sub>x</sub>-Reduktion in der Reaktionszone II spielt ein hoher Wassergehalt eine untergeordnete Rolle, da hier bereits bei relativ niedrigen Temperaturen hohe NO<sub>x</sub>-Abbauraten erzielt werden.

In der Reaktionszone I wird im allgemeinen eine relativ niedrige Wasserkonzentration bevorzugt, da ein sehr hoher Wassergehalt hohe Betriebstemperaturen (z.B. >500°C) erforderlich machen würde. Diese könnte je nach eingesetztem Zeolithtyp und Betriebsdauer die hydrothermalen Stabilitätsgrenzen des Katalysators überschreiten. Allerdings spielt hier der NO<sub>x</sub>-Gehalt eine entscheidende Rolle, da dieser wie in der prioritätsgleichen, nicht vorveröffentlichten Deutschen Anmeldung 100/01 540/9 beschrieben ist, die Desaktivierung durch Wasser aufheben kann.

Auch die Anwesenheit von CO<sub>2</sub> sowie von anderen desaktivierenden Bestandteilen des Reaktionsgases, die dem Fachmann bekannt sind, sollten nach Möglichkeit minimiert werden, da sich diese negativ auf den N<sub>2</sub>O-Abbau auswirken würden.

All diese Einflußfaktoren, sowie die gewählte Katalysatorbelastung d.h. Raumgeschwindigkeit sind bei der Wahl der geeigneten Betriebstemperatur der Reaktionszonen zu berücksichtigen. Dem Fachmann ist der Einfluß dieser Faktoren auf die N<sub>2</sub>O-Abbaugeschwindigkeit bekannt und er wird sie gemäß seines Fachwissens berücksichtigen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es N<sub>2</sub>O und NO<sub>x</sub> bei Temperaturen <500°C, vorzugsweise <450°C zu N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O abzubauen, ohne Bildung von ökologisch bedenklichen Nebenprodukten, wie z.B. giftigen Kohlenmonoxid, das wiederum entfernt werden müßte. Das Reduktionsmittel NH<sub>3</sub> wird dabei für die

Reduktion von  $\text{NO}_x$  verbraucht, nicht aber oder nur unwesentlich für den Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$ .

Die mit dem vorliegenden Verfahren erzielbaren Umsätze für  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  sind > 80%, vorzugsweise > 90%. Das Verfahren ist damit hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit, d.h. der erzielbaren Umsatzgrade des  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  Abbaus, sowie hinsichtlich der Betriebs- und Investitionskosten dem Stand der Technik deutlich überlegen.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel erläutert:

Als Katalysator wurde ein mit Eisen beladener Zeolith vom Typ ZSM-5 eingesetzt. Die Herstellung des Fe-ZSM-5-Katalysators erfolgte durch Festkörper-Ionenaustausch ausgehend von einem kommerziell verfügbaren Zeolith in Ammonium-Form (ALSI-PENTA, SM27). Detaillierte Angaben zur Präparation können entnommen werden aus: M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönig, W. Schwieger, A. Tißler, T. Turek: Preparation of highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid state ion exchange for the catalytic decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  in Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

Die Katalysatorpulver wurden an der Luft für 6h bei 823K kalziniert, gewaschen und über Nacht bei 383K getrocknet. Nach Zusatz entsprechender Binder folgte die Extrusion zu zylindrischen Katalysatorkörpern, welche zu einem Granulat mit einer Korngröße von 1-2 mm gebrochen wurden.

Als Vorrichtung zur Minderung des  $\text{NO}_x$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehaltes kamen zwei hintereinander geschaltete Rohrreaktoren zum Einsatz, welche jeweils mit einer solchen Menge an obigem Katalysator befüllt waren, daß bezogen auf den eintretenden Gasstrom jeweils eine Raumgeschwindigkeit von  $10.000 \text{ h}^{-1}$  resultierte. Zwischen den beiden Reaktionszonen erfolgt die Zugabe von  $\text{NH}_3$ -Gas. Die Betriebstemperatur der Reaktionszonen wurde durch Beheizung eingestellt. Die Analyse des in die Vorrichtung ein- und austretenden Gasstroms erfolgte mit Hilfe eines FTIR-Gasanalysators.

Bei Eingangskonzentrationen von 1.000 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ , 1.000 ppm  $\text{NO}_x$ , 2.500 ppm  $\text{H}_2\text{O}$  und 2,5 %vol  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  und einer intermediären Zugabe von  $\text{NH}_3$  resultierten bei einer einheitlichen Betriebstemperatur von 400°C die in der folgenden Tabelle aufgelisteten Umsatzergebnisse für  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$

Tabelle

	Eingangskonzentration	Austrittskonzentration	Umsatz
$\text{N}_2\text{O}$	1.000 ppm	39 ppm	96,1 %
$\text{NO}_x$ (x=1-2)	1.000 ppm	78 ppm	92,2 %
$\text{NH}_3$	1.200 ppm <sup>1)</sup>	0 ppm	100 %

<sup>1)</sup> zugegeben zwischen erster und zweiter Reaktionszone

## Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend mindestens ein Katalysatorbett enthaltend einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, und zwei Reaktionszonen, wobei die erste Zone (Reaktionszone I) zum Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  dient und in der zweiten Zone (Reaktionszone II)  $\text{NO}_x$  reduziert wird und sich zwischen der ersten und zweiten Zone eine Vorrichtung zur Einbringung von  $\text{NH}_3$ -Gas befindet.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Reaktionszone I und Reaktionszone II gleiche Katalysatoren verwendet werden.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone I und Reaktionszone II räumlich getrennt sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone I und Reaktionszone II räumlich miteinander verbunden sind.
5. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL sind.
6. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI sind.
7. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß, der Zeolith ein Fe-ZSM-5 ist.
8. Verfahren zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Prozeßgasen und Abgasen wobei das Verfahren in Gegenwart eines Katalysators, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, durchgeführt wird, und das  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  enthaltende Gas zur Entfernung von

N<sub>2</sub>O in einem ersten Schritt in einer Reaktionszone I zur Entfernung von N<sub>2</sub>O bei einer Temperatur < 500 °C über den Katalysator geleitet wird und der resultierende Gasstrom in einem zweiten Schritt in einer Reaktionszone II weiter über einen eisenhaltigen Zeolith-Katalysator geführt wird, wobei dem Gasstrom ein Anteil NH<sub>3</sub> zugesetzt wird, ausreichend zur Reduktion des NO<sub>x</sub>.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Reaktionszone I und II der gleiche Katalysator verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL sind.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Eisen beladene Zeolith vom Typ MFI ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein Fe-ZSM-5 ist.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszonen I und II räumlich voneinander getrennt sind.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszonen I und II räumlich miteinander verbunden sind.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß N<sub>2</sub>O- und NO<sub>x</sub>-Umsätze > 80 % erreicht werden.

Abbildung 1

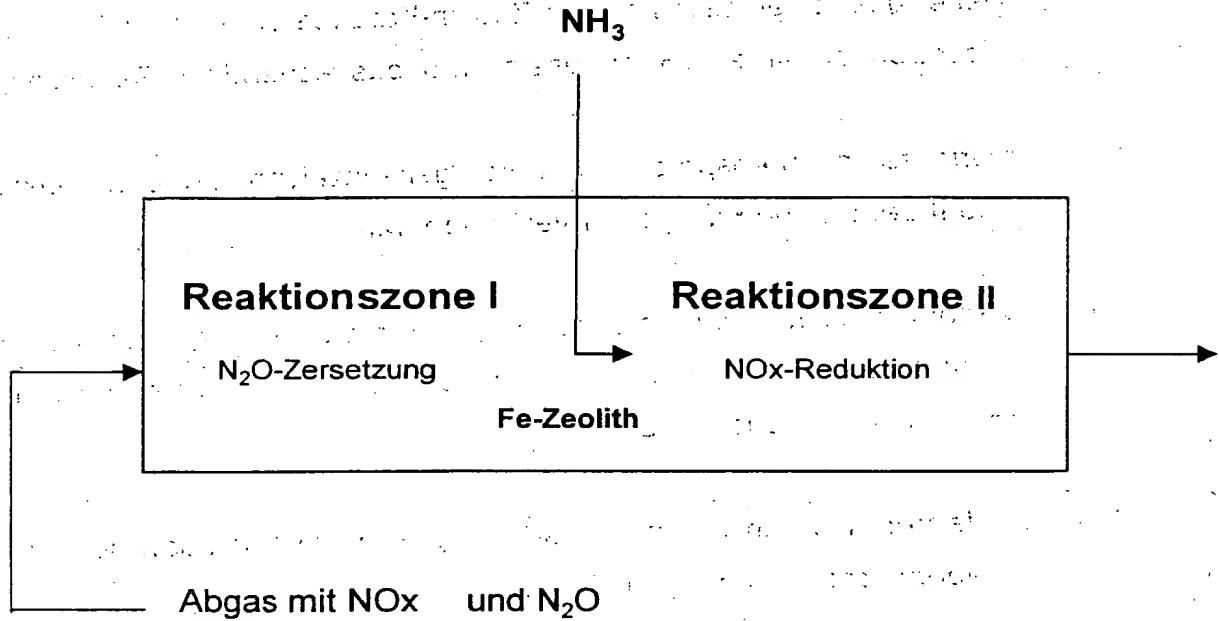
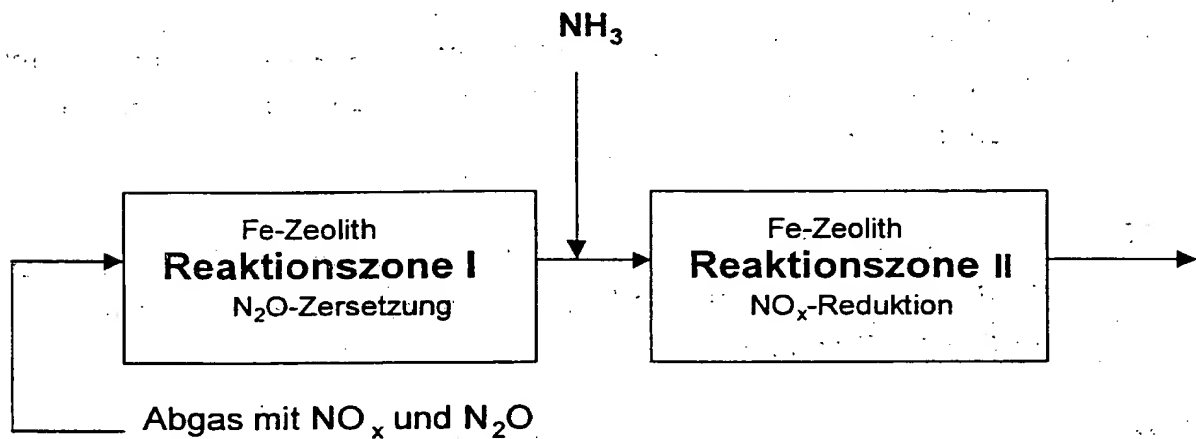


Abbildung 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No

PCT/EP 01/00156

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/86 B01J29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 00 48715 A (COO BERNARD ; DELAHAY GERARD (FR); GRANDE PAROISSE SA (FR); MAUVEZI) 24 August 2000 (2000-08-24) cited in the application page 1, line 27-31 page 3, line 7-9; claim 1; figures 1, 2B2, 3C; examples 4, 4BIS	8-12, 14-16
X	GB 1 473 883 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO; HITACHI LTD; BABCOCK HITACHI KK) 18 May 1977 (1977-05-18) page 2, line 31-92 page 3, line 46-92; claims 1, 4 --- -/-	8, 9, 14-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2001

Date of mailing of the international search report

02/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maremonti, M



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No

PCT/EP 01/00156

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 571 329 A (KATO-YASUYOSHI ET AL) 18 February 1986 (1986-02-18) cited in the application column 1, line 7-14 column 3, line 43 -column 4, line 49 column 6, line 6-17 column 7, line 17 -column 8, line 31; claim 1; figures 4-6	8-10, 14-16
Y	FR 2 773 144 A (GRANDE PAROISSE SA) 2 July 1999 (1999-07-02) page 2, line 21 -page 3, line 2 page 5, line 5 -page 6, line 19; claims 4,5; examples 2,3,III,IV	1-16
Y	EP 0 756 891 A (CORNING INC) 5 February 1997 (1997-02-05) page 2, line 29-34 page 3, line 50-58; claims 1-3; figures 1-4; example 1	1-16
A	KAPTEIJN F ET AL: "KINETIC ANALYSIS OF THE DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE OVER ZSM-5 CATALYSTS" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 167, 1997, pages 256-265; XP000979359 ISSN: 0021-9517 the whole document	1-16
A	EP 0 299 294 A (BASF AG) 18 January 1989 (1989-01-18) the whole document	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/00156

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0048715 A	24-08-2000	FR 2789911 A AU 2677100 A	25-08-2000 04-09-2000
GB 1473883 A	18-05-1977	JP 50057946 A DE 2434416 A FR 2237678 A IT 1017134 B	20-05-1975 13-02-1975 14-02-1975 20-07-1977
US 4571329 A	18-02-1986	NONE	
FR 2773144 A	02-07-1999	AU 1764299 A BR 9814593 A CN 1283132 T WO 9934901 A	26-07-1999 17-10-2000 07-02-2001 15-07-1999
EP 0756891 A	05-02-1997	JP 9103653 A	22-04-1997
EP 0299294 A	18-01-1989	DE 3723072 A DE 3871447 A	19-01-1989 02-07-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00156

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01D53/86 B01J29/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 00 48715 A (COQ BERNARD ; DELAHAY GERARD (FR); GRANDE PAROISSE SA (FR); MAUVEZI) 24. August 2000 (2000-08-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 27-31 Seite 3, Zeile 7-9; Anspruch 1; Abbildungen 1, 2B2, 3C; Beispiele 4, 4BIS	8-12, 14-16
X	GB 1 473 883 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO; HITACHI LTD; BABCOCK HITACHI KK) 18. Mai 1977 (1977-05-18) Seite 2, Zeile 31-92 Seite 3, Zeile 46-92; Ansprüche 1, 4 --- -/-	8, 9, 14-16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- \* A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \* T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \* X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \* Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \* G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Maremonti, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 01/00156

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH-ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 4 571 329 A (KATO YASUYOSHI ET AL) 18. Februar 1986 (1986-02-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 7-14 Spalte 3, Zeile 43 -Spalte 4, Zeile 49 Spalte 6, Zeile 6-17 Spalte 7, Zeile 17 -Spalte 8, Zeile 31; Anspruch 1; Abbildungen 4-6	8-10, 14-16
Y	FR 2 773 144 A (GRANDE PAROISSE SA) 2. Juli 1999 (1999-07-02) Seite 2, Zeile 21 -Seite 3, Zeile 2 Seite 5, Zeile 5 -Seite 6, Zeile 19; Ansprüche 4,5; Beispiele 2,3,III,IV	1-16
Y	EP 0 756 891 A (CORNING INC) 5. Februar 1997 (1997-02-05) Seite 2, Zeile 29-34 Seite 3, Zeile 50-58; Ansprüche 1-3; Abbildungen 1-4; Beispiel 1	1-16
A	KAPTEIJN F ET AL: "KINETIC ANALYSIS OF THE DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE OVER ZSM-5 CATALYSTS" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, Bd. 167, 1997, Seiten 256-265, XP000979359 ISSN: 0021-9517 das ganze Dokument	1-16
A	EP 0 299 294 A (BASF AG) 18. Januar 1989 (1989-01-18) das ganze Dokument	1-16

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00156

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0048715 A	24-08-2000	FR 2789911 A AU 2677100 A	25-08-2000 04-09-2000
GB 1473883 A	18-05-1977	JP 50057946 A DE 2434416 A FR 2237678 A IT 1017134 B	20-05-1975 13-02-1975 14-02-1975 20-07-1977
US 4571329 A	18-02-1986	KEINE	
FR 2773144 A	02-07-1999	AU 1764299 A BR 9814593 A CN 1283132 T WO 9934901 A	26-07-1999 17-10-2000 07-02-2001 15-07-1999
EP 0756891 A	05-02-1997	JP 9103653 A	22-04-1997
EP 0299294 A	18-01-1989	DE 3723072 A DE 3871447 A	19-01-1989 02-07-1992

THIS PAGE BLANK (USPTO)